

УДК 538.975

PACS 98.55.-a

Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке

В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, И.Г. Чурилов, С.И. Петрушенко, А.В. Павлов

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Украина, 61022, Харьков, площадь Свободы, 4.*

Приводятся результаты исследования сквозной пористости в плёнках свинца напыленных на углеродные подложки. Определена энергия активации поверхностной самодиффузии в плёнках свинца и установлено, что нагрев плёнок, приводит к экспоненциальному увеличению среднего размера сквозных пор и не приводит к увеличению их концентрации, которая не зависит от температуры вплоть до температуры плавления. Показано, что для плёнок толщиной более 500 нм процессы объединения пор вплоть до температур плавления не наблюдаются.

Ключевые слова: тонкие плёнки, самодиффузия, сквозные поры, энергия активации.

Наведено результати дослідження наскрізної пористості у плівках свинцю, конденсованих на вуглецеві аморфні підкладки. Визначена енергія активації самодифузії у плівках свинцю, та встановлено, що нагрів та відпал плівок, призводить до експоненціального зростання середнього розміру наскрізних пор, однак не призводить до збільшення їх концентрації, що залишається незмінною навіть до температури плавлення. Встановлено, що для плівок, товщина яких перевищує 500 нм об'єднання пор до температури плавлення не спостерігається.

Ключові слова: тонкі плівки, самодифузія, наскрізні пори, енергія активації.

The results of study through porosity of the vacuum deposited Pb films on carbon substrate. We found the activation energy of surface self-diffusion in the films of Pb. It has been demonstrated that in annealed films did not increase the concentration of through pores. The process of combining individual pores up to the melting temperatures are not observed, for films thicker than 500 nm.

Key words: thin films, self-diffusion, pore, activation energy.

Введение

Исследования изменений морфологии тонкоплёночных систем при плавлении и отжиге представляют значительный интерес как для понимания фундаментальных процессов, происходящих в этих системах, так и для решения разнообразных практических задач. Поскольку одним из направлений прикладного использования плёнок является создание различных антикоррозийных защитных покрытий, изучение сплошной пористости, возникающей при воздействии повышенных температур на сплошные поликристаллические плёнки, имеет большое значение.

Вопросы микроструктуры и пористости поликристаллических плёнок металлов имеют многолетнюю историю [1-3]. Как установлено в работе [4], структура плёнок в зависимости от температуры конденсации будет различной. В случае, если температура подложки T , больше половины температуры плавления конденсируемого вещества (T_s), т.е. $T > 0.5T_s$, формируется структура, состоящая

из достаточно крупных монокристаллитов, которые образуются диффузионным путём. При $T < 0.3T_s$, вакуумные конденсаты состоят из куполообразных кристаллитов, имеющих блочное строение и поры по границам. В интервале $0.3 T_s < T < 0.5T_s$, образуется столбчатая структура, процесс формирования которой обусловлен поверхностной самодиффузией. Согласно результатам работы [5], для плёнок, конденсированных на подложку при $T \sim 0.5T_s$, концентрация сквозных пор убывает с ростом толщины плёнки по нелинейному закону.

В настоящей работе исследованы процессы порообразования при нагреве и отжиге поликристаллических плёнок свинца различной толщины, конденсированных на аморфные углеродные подложки при комнатной температуре.

Методика исследования

В качестве объектов исследования были выбраны сплошные поликристаллические плёнки свинца толщиной 200-2000 нм, которые конденсировались

на углеродные подложки, имеющие комнатную температуру. Углеродные подложки плохо смачиваются расплавом выбранного металла, благодаря чему существенно снижается взаимодействие металлической плёнки с материалом подложки, а изучаемые плёнки в известной степени могут рассматриваться как свободные. Толщина углеродной подложки в 20 нм выбиралась для того, предотвратить взаимодействие свинца с материалом подложкодержателя.

Эксперименты проводили в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} мм.рт.ст. На прямоугольный стеклянный подложкодержатель предварительно конденсировалась углеродная плёнка-подложка толщиной около 20 нм, на которую из молибденового испарителя наносился слой свинца требуемой толщины. Толщины плёнок определялись в процессе их получения с помощью кварцевого резонатора. После прекращения конденсации один конец подложкодержателя нагревался до температуры превышающей температуру плавления свинца, а другой поддерживался при

комнатной температуре. В результате этого вдоль подложки устанавливался градиент температур, который контролировался при помощи нескольких прижатых к тыльной стороне подложкодержателя хромель-алюмелевых термопар. С помощью такого метода [6,7] можно в одном эксперименте, т.е. для плёнок полученных в одинаковых условиях, наблюдать на подложке набор состояний, соответствующих нагреву образцов до различных температур и отжигу в течение одинакового времени. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры, извлекались из вакуумной установки и затем исследовались при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-840.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали электронно-микроскопические исследования, полученные образцы в различных

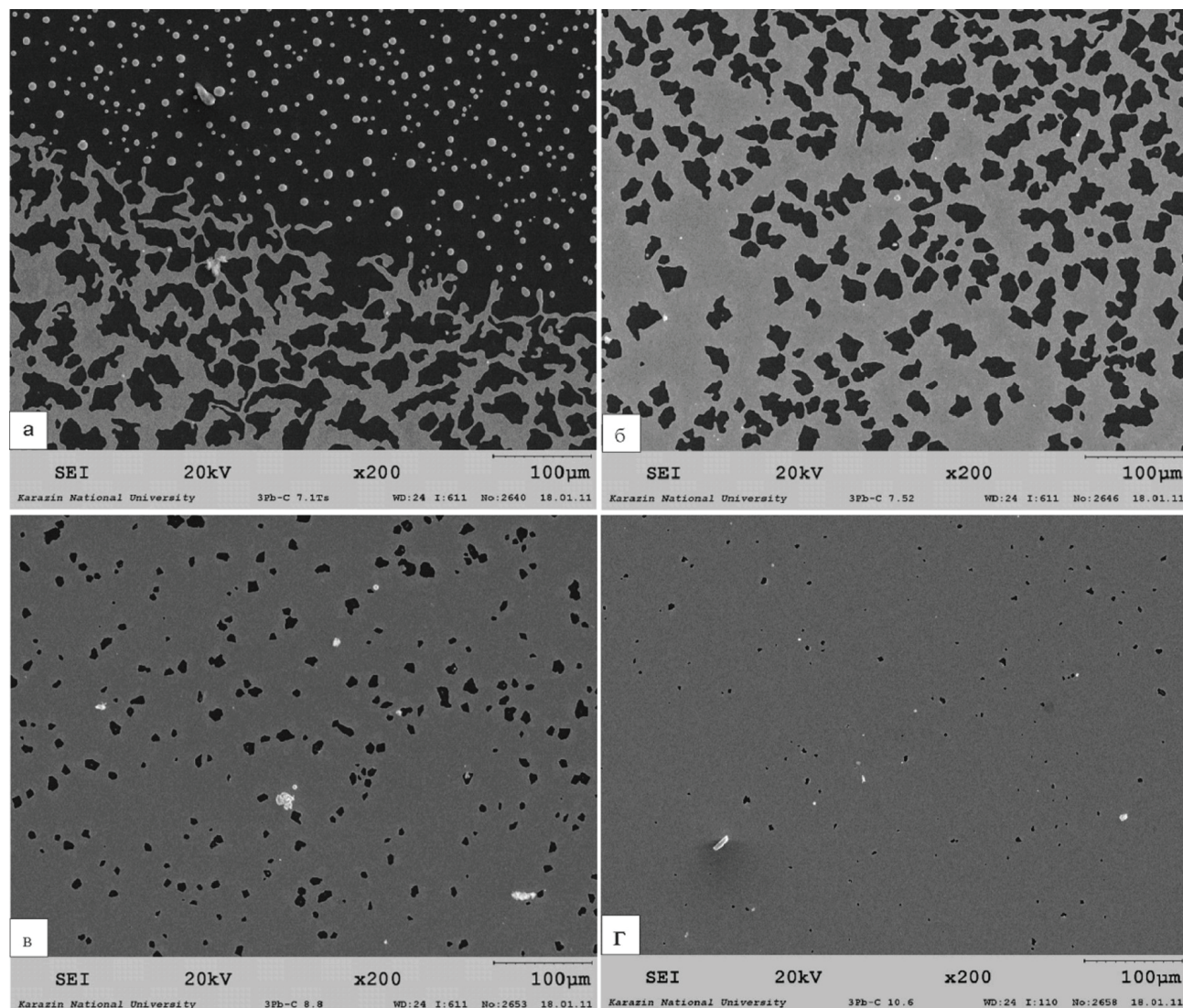


Рис 1 Электронно-микроскопические снимки плёнок свинца толщиной 750 нм на углеродных подложках при различных температурах: а) 600 К, б) 593 К, в) 572 К г) 542 К.

частях подложки имеют различную морфологию. В области подложки, температура которой превышала температуру плавления массивных образцов свинца, плёнка представляла собой отдельные сферические закристаллизовавшиеся капли. Ниже температуры плавления массивных образцов плёнка оставалась сплошной поликристаллической. В этой области в результате процессов конденсации образовывались сквозные поры, размер и площадь которых изменялись в зависимости от температуры отжига. Поскольку температура плавления свинца составляет 600 К, а конденсация выполнялась при комнатной температуре, изучаемые плёнки формировались в условиях соответствующих образованию столбчатой и крупнокристаллической структуры [4].

Для количественного изучения электронно-микроскопических изображений полученных образцов была создана компьютерная программа, позволяющая определять коэффициент заполнения, а также размер пор и кристаллитов в полученных плёнках. На электронно-микроскопических снимках (рис.1) плёнок свинца, напыленных на углеродную подложку, видно, что при уменьшении температуры наблюдаются поры меньших размеров и возрастает коэффициент заполнения пленкой подложки. Результаты измерений среднего размера пор и степени заполнения подложки от

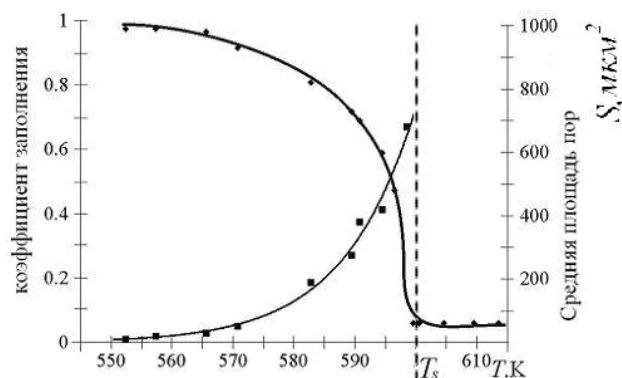


Рис 2 Зависимость коэффициента заполнения подложки (♦) и средней площади (■) пор от температуры для плёнок свинца толщиной 750 нм.

ее температуры представлены в виде графиков на рис. 2.

Из приведенных графиков видно, что выше температуры плавления, т.е. в области, в которой плёнка полностью расплавлена, средний размер пор увеличивается по экспоненциальному закону, а степень заполнения к небольшому постоянному значению (степень заполнения полностью расплавленной плёнки составляет примерно 0.06). По мере удаления от температуры плавления в область меньших температур средний размер пор уменьшается по экспоненциальному закону, а степень заполнения

подложки плёнкой увеличивается.

Зависимость среднего размера пор от температуры в координатах " $\ln(r) - 1/T$ " имеет линейный характер

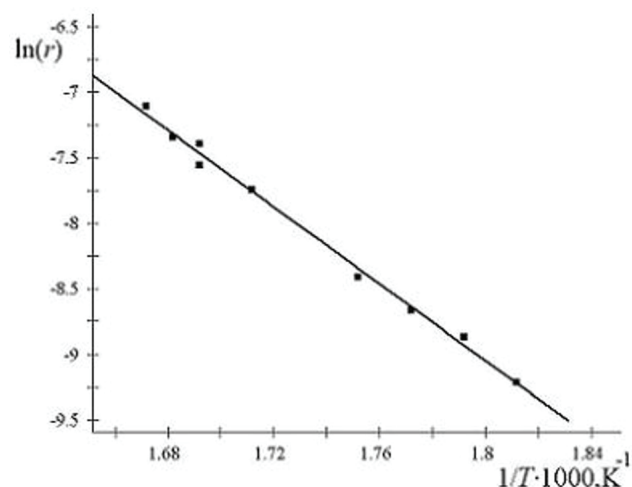


Рис 3 Зависимость логарифма среднего размера поры от обратной температуры в плёнках свинца толщиной 750 нм.

(рис.3).

В соответствии с существующими представлениями об образовании и кинетике роста пор в конденсированных плёнках [1], скорость роста поры определяется выражением

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{D\sigma\Omega}{\lambda kT}, \quad (1)$$

где R – радиус поры, D – коэффициент поверхностной самодиффузии, L – длина границы кристаллита, t – время отжига, σ – удельная поверхностная энергия, Ω – атомный объём. Конкретный вид решения уравнения (1) определяется эффективным характерным размером λ

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{L} + \frac{1}{h} + \frac{1}{R_c}, \quad (2)$$

где L – средняя длина границы поры, R_c – средний размер кристаллита, h – толщина плёнки.

При типичных для исследованных плёнок соотношениях характерных размеров решение уравнения (1) имеет для случая свободных плёнок следующий вид:

$$R - R_0 = \frac{2D\sigma t\Omega}{h^2 kT}, \quad (3)$$

где R_0 – начальный радиус поры.

Подставив в (3) вместо коэффициента диффузии его выражение через уравнение Аррениуса

$D = D_0 \frac{\mu}{L} e^{\frac{E_a}{kT}}$, (μ – ширина граничного слоя, E_a – энергия активации поверхностной самодиффузии),

получим

$$R - R_0 = \frac{2D_0 \frac{\mu}{L} e^{\frac{E_a}{KT}} \sigma t \Omega}{h^2 k T}. \quad (4)$$

Проведя логарифмирование (5) и пренебрегая начальным размером поры, по сравнению с её конечным размером получим

$$\ln(R) = \frac{E_a}{KT} + \ln\left(\frac{2D_0 \frac{\mu \sigma}{L} t \Omega}{h^2 k T}\right). \quad (5)$$

Второй член уравнения (5) содержит температуру, однако она входит в него как логарифм, поэтому, по сравнению с первым членом, в который она входит в степени -1, можно пренебречь зависимостью второго члена от температуры и считать его постоянным. Для обоснования этой возможности преобразуем уравнение (5) к следующему

$$\text{виду: } \ln(r) = \frac{E_a}{K} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln\left(\frac{2D_0 \frac{\sigma}{L} \delta t \Omega}{h^2 k}\right) + \ln\left(\frac{1}{T}\right), \text{ и}$$

определим приращение $\ln(r)$ при изменении T

$$\Delta \ln(r) = \frac{E_a}{K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right). \quad (6)$$

Подставив в (6) экспериментальные результаты, получим, что в исследуемом интервале температур изменение первого члена уравнения (5) превышает изменение второго в 20 раз.

С учётом этого допущения используя построенный ранее график Аррениуса (рис. 3) была определена энергия активации поверхностной самодиффузии для свинца, которая для плёнок толщиной 750 нм оказалась равной 1.22 эВ. Полученное значение не противоречит литературным данным, согласно которым значение энергии активации самодиффузии в свинце составляет 1.1 эВ [8,9].

Процессы диффузионного роста пор приводят к формированию вокруг них наростов металла и способствуют округлению поверхности ограничивающей пору.

Исследования зависимости плотности пор, т.е. их числа на единицу площади снимка от температуры показали, что, несмотря на увеличение среднего размера пор с температурой по экспоненциальному закону, плотность пор при этом практически не меняется (рис.4). Вместе с тем, наблюдается сильная зависимость плотности пор от толщины изучаемых плёнок (рис. 4), а именно, её возрастание с уменьшением толщины. Согласно модели, предложенной в работах [10-12], для случая достаточно тонких плёнок

зависимость плотности сквозных пор от толщины плёнки определяется выражением $N \approx h^3 e^{-Ah^2}$, а в случае достаточно толстых плёнок - $N \approx h^2 e^{-Bh}$, где A, B – константы.

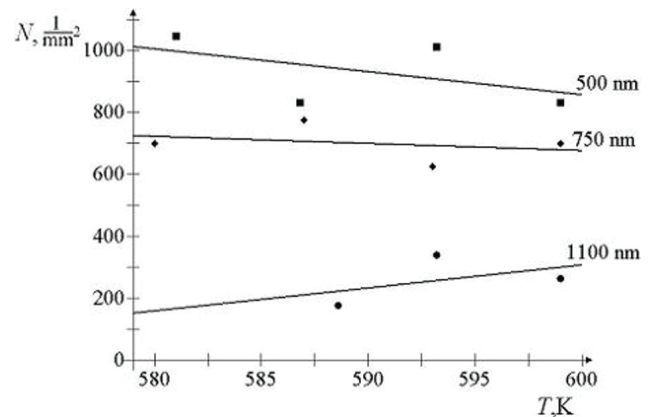


Рис 4 Зависимость плотности пор от температуры для плёнок свинца различной толщины (указана на графике).

Такой характер поведения плотности пор в зависимости от температуры отжига, свидетельствует о том, что наблюдаемые нами поры не образуются непосредственно во время нагрева и отжига плёнки, а возникают в ней в процессе напыления [13], причём их количество возрастает с уменьшением толщины. Средние значения плотности кристаллитов в исследованных плёнках свинца находятся в интервале $(4.5-7.7) \cdot 10^4$ мм⁻². Среднее значение отношения плотности пор к плотности кристаллитов для плёнок свинца составляет около 0.015, т.е. зародыши пор возникают только у 1.5% кристаллитов. В процессе нагрева образовавшиеся во время напыления поры, которые заметны на рис. 5, лишь увеличиваются в размерах.

На рис. 5, на котором также заметны канавки термического травления межзёренных границ, видно, что зародыши пор образуются на тройных стыках зёрен. Из геометрических соображений следует, что число тройных стыков в случае монокристаллических по толщине плёнок, состоящих из гексагональных кристаллитов, в два раза превышает число зёрен. При этом зародышами пор в исследованных плёнках Pb/C становятся лишь около 0.75% тройных стыков, что связано с тем, что согласно [1] зародышами пор становятся только тройные стыки, образованные зёрнами, имеющие высокую степень разориентировки, и связанную с ней избыточную энергию.

Низкая степень объединения пор при температурах подложки близких к температуре плавления массивных образцов свидетельствует об обеднении межпорового пространства вакансиями, концентрация которых

определяет динамику движения пор. Хорошими стоками для вакансий служат растущие поры, рост которых и обуславливается вакансиями, в результате чего существенно замедляется объединение пор, и поры приобретают неправильную, изломанную форму, что хорошо видно на рис. 1(а)-1(г).

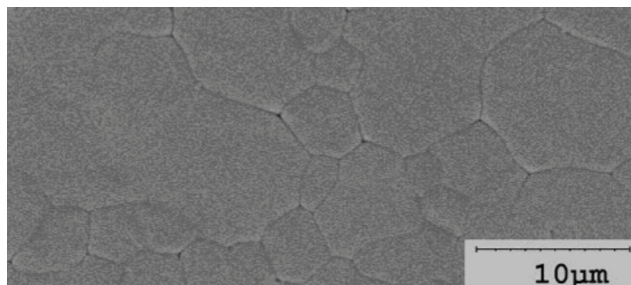


Рис 5 Электронно-микроскопический снимок плёнки свинца толщиной 1100 нм на углеродной подложке. Температура 570 К

Выводы

В работе определена энергия активации поверхностной самодиффузии для плёнок свинца. Установлено, что нагрев и отжиг образцов не приводит к возрастанию концентрации сквозных пор, а лишь увеличивает их средний размер. Показано, что вследствие обеднения межпорового пространства вакансиями, хорошими стоками для которых являются растущие поры, в сплошных поликристаллических плёнках свинца толщиной более 500 нм объединение пор практически не наблюдается вплоть до температур плавления.

1. Палатник Л.С., Черемский П.Г., Фукс М.Я. Поры в плёнках. - М.: Энергоатомиздат, 1982. - 216с.
2. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок. - М.: Наука, 1972. - 320 с.
3. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехин В.И. Поры в твёрдом теле - М.: Энергоатомиздат, 1990
4. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. // Физ.мет. и металловед. - 1969. - Т.28.-№4. - С.654-660.
5. С.А. Леонов, В.А. Белоус, В.М. Хороших. // Труды третьего международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование», Харьков, Украина, 22-24 сентября 1999 г.
6. С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, В.Н. Чурилов // «Вісник Харківського Університету», №865, 2009, с. 77-80.
7. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н. Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках (монография). Харьков, ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004, 276с.

8. Лбов А.А. // УФН, Т XLII, вып. 3, 1950.
9. Лариков Л.Н., Исачев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах – Киев, Наукова Думка 1987. –512 с.
10. Куров Г.А., Жильков Э.А., Дубодет В.М. // Сб. научн. трудов по проблемам микроэлектроники, техн. сер. М., изд. МИЭТ, 1972, т. 12, с. 90; 1974, т. 18, с. 60; Микроэлектроника, 1972, т.1, с. 144.
11. Куров Г.А., Жильков Э.А., Дубодет В.М. // Микроэлектроника, 1973, т. 2, с. 72, с. 145; с. 344.
12. Куров Г.А., Жильков Э.А., Дубодет В.М. // Физика твёрдого тела, 1974, т. 16, с. 2873; Докл. АН СССР, 1974, т.219, с. 582.
13. Марченко И.Г. // «Вісник Харківського Університету», №710, 2005.